

- (54) PREPARATION OF OLEFIN POLYMER
 (11) 55-66906 (A) (43) 20.5.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-139961 (22) 14.11.1978
 (71) MITSUBISHI YUKA K.K. (72) SADAOKA KITAGAWA
 (51) Int. Cl. C08F10/00, C08F4/02, C08F4/64

PURPOSE: To prepare an polyolefin without any reduction in the polymerization activity and stereoregularity even with molecular-weight control by hydrogenation, by the use of a Ziegler-Natta catalyst containing a cyclic polyene.

CONSTITUTION: The objective polyolefin can be obtained by polymerizing an olefin using a catalytic system consisting of: (A) a solid catalytic component composed essentially of (a) a magnesium halide, (b) an aromatic carboxylic ester, and (c) a titanium halide, (B) an organoaluminum compound, and (C) a cyclic polyene. The component (a) is, e.g., a solid reaction product from anhydrous magnesium chloride, a hydroxyl group-carrying magnesium compound, and an organoaluminum compound of formula $RnAlCl_{4-n}$ (R is 1~20C hydrocarbon residue; n is a number satisfying the equation: $0 < n \leq 1.5$). The component (b) is, e.g., methyl benzoate. The component (c) is, e.g., $TiCl_4$. The above process does not require any high ratio : Al/Ti , being sufficiently effective even with a molar ratio $Al/Ti < 50$.

- (54) PREPARATION OF VINYL CHLORIDE BASED POLYMER
 (11) 55-66907 (A) (43) 20.5.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-139685 (22) 13.11.1978
 (71) SHINETSU KAGAKU KOGYO K.K. (72) HAJIME KITAMURA(2)
 (51) Int. Cl. C08F14/06, C08F2/18, C08F2/44

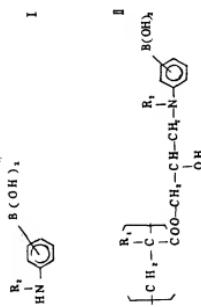
PURPOSE: To obtain the title polymer of composite structure made up of polyvinyl chloride and another polymer, by adding, to an aqueous vinyl chloride suspension (co)polymerization system, a specific aqueous modifier slurry and a vinyl resin latex during the process.

CONSTITUTION: The objective polymer can be obtained by adding, to an aqueous vinyl chloride suspension polymerization system, the following two components, namely: (a) ca. 1~50wt% (as the amount of the solid in the slurry based on the amount of the monomer) of an aqueous slurry of a modifier (e.g., an olefin, styrene, acrylic resin) having an average particle size of 10~200 μ , and (b) ca. 0.01~10wt% (as the amount of the solid in the latex based on the amount of the monomer) of a vinyl resin latex (e.g., acrylic ester resin, vinyl acetate resin latex) having an average particle size of 0.01~10 μ , at a monomer conversion of 3~85%.

- (54) BORON-CONTAINING POLYMER AND ITS PREPARATION
 (11) 55-66910 (A) (43) 20.5.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-140022 (22) 14.11.1978
 (71) NIPPON KOONSUTAACHI K.K. (72) SUSUMU HAYASHI(1)
 (51) Int. Cl. C08F30/06, C08F8/42

PURPOSE: To obtain the title polymer suitable for separation of compounds with cis-diol structure from mixtures, by introducing into a polymer an aminophenyl boric acid through an epoxy group.

CONSTITUTION: The objective polymer having in its molecular chain the constituent represented by the formula II (R_1 is H or methyl; R_2 is H or lower alkyl) can be obtained by addition reaction in a lower alcohol solvent at ca. 0~95°C between (a) a glycidyl ester of (meth)acrylic acid and (b) an aminophenyl boric acid (or an N-monosubstituted aminophenyl boric acid) of formula I (R_2 is H or lower alkyl) followed by copolymerization of the resulting product with a vinyl monomer (vinyl acetate, butanediol dimethacrylate, etc.). This polymer has a dihydroxyboronyl group content of ca. 0.1~5meq./g and a polymerization degree of ca. 50~1000.



⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭55-66910

⑫ Int. Cl.³
 C 08 F 30/06
 8/42

識別記号
 営内整理番号
 6779-4 J
 7823-4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月20日
 発明の数 3
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ホウ素含有重合体及びその製造方法

⑮ 特 願 昭53-140022
 ⑯ 出 願 昭53(1978)11月14日
 ⑰ 発 明 者 林晋
 西尾市須田町65

⑱ 発 明 者 岡本篤樹

刈谷市泉田町市場屋敷七番地一

⑲ 出 願 人 日本コーンスターク株式会社
 名古屋市中区丸の内二丁目20番
 19号タキヒヨー丸の内ビル22階

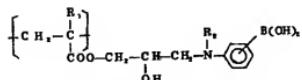
⑳ 代 理 人 弁理士 阿形明

明細書

1.発明の名称 ホウ素含有重合体及びその製造方法

2.特許請求の範囲

1 一般式



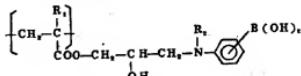
(式中の R₁ は水素原子又はメチル基、R₂ は水素原子又は低級アルキル基である)

で表わされる構成単位をその分子量中の少なくとも一部として含むことを特徴とするホウ素含有重合体。

2 ジヒドロキシボロニル基含量が 0.1 ~ 5.0 meq% の範囲にある特許請求の範囲第 1 項記載のホウ素含有重合体。

3 アクリル酸又はメタクリル酸のグリジルエステルとアミノフェニルボロン酸又は N-モ

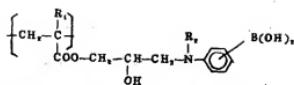
ノ置換アミノフェニルボロン酸とを反応させ、次いでこの生成物をビニル系单量体と共重合させることを特徴とする、一般式



(式中の R₁ は水素原子又はメチル基、R₂ は水素原子又は低級アルキル基である)

で表わされる構成単位をその分子量中の少なくとも一部として含み、かつジヒドロキシボロニル基含量が 0.1 ~ 5.0 meq% の範囲にあるホウ素含有重合体の製造方法。

4 アクリル酸又はメタクリル酸のグリジルエステルとビニル系单量体とを共重合させ、得られた重合体にアミノフェニルボロン酸又は N-モノ置換アミノフェニルボロン酸を反応させることを特徴とする、一般式



(式中のR₁は水素原子又はメチル基、R₂は水素原子又は低級アルキル基である)

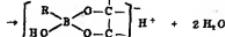
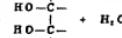
で表わされる構成単位をその分子鎖中の少なくとも一部として含み、かつジヒドロキシボロニル基含量が0.1～5.0 mol-%の範囲にあるホウ素含有重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジヒドロキシボロニル基を有し、シス形のジオール構造を有する化合物と容易に複合体を形成する新規な重合体及びその製造方法に関するもの。

ジヒドロキシボロニル基[-B(OH)₂]を有する化合物が下記の式で示すようにシス形のジオール構造を有する化合物と反応して、複合体を形成する性質をもつことはよく知られている。

- 3 -

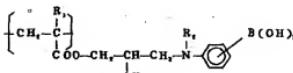


そして、この反応は、錯あるいは錯アルコールなどのシス形ジオール構造をもつ化合物を他の化合物から分離する目的(例えば、米特許第

2,618,861号明細書参照)やそれらの化合物中の水酸基の微妙な立体配位の観察に利用されているが、これまでの多くの場合、ジヒドロキシボロニル基を有する化合物としては、無機化合物、特にホウ酸塩が利用されてきた。しかしながら、純粋な錯の試料を分離調査するなどの目的に無機ホウ酸塩などを使用した場合には形成された複合体から、ホウ酸塩を除去するのが困難であるという欠点があつた。

この点を解決するため、無機化合物の代りに、

- 4 -



(式中のR₁は水素原子又はメチル基、R₂は水素原子又は低級アルキル基である)

で表わされる構成単位をその分子鎖中の少なくとも一部として含むことを特徴とするホウ素含有重合体及びその製造方法を提供するものである。

本発明の前記一般式で表わされるホウ素含有重合体は、例えば、フタリル酸又はノククリル酸のグリシジルエステルとアミノフェニルボロン酸又はN-モノ置換アミノフェニルボロン酸とを反応させ、次いでこの生成物をビニル系单體と共重合させることにより製造することができる。この際、重合自体は常法に従つて行うことができる。

このアミノフェニルボロン酸又はN-モノ置換アミノフェニルボロン酸は次式で表わされる。



ジヒドロキシボロニル基を有する重合体を使用することが提案され、そのような重合体の製造方法としては、種々発表されている(H. Schott, Angew. Chem. Int. Edit., Vol 11, 624 (1972); A. M. Yurkovich et al., Carbohyd. Res., 43, 215-214 (1975)及び米特許第3,912,595号明細書など参照)。

しかしこれらの重合体の、シス形ジオール構造を有する化合物に対する複合体形成能力は必ずしも満足すべきものではなく、また、それを製造する方法は必ずしも容易ではなく、その原料の入手も容易とはいえない。

本発明者は、これら従来のジヒドロキシボロニル基をもつ重合体の欠点を克服するために翻意研究を重ねた結果、エボキシ基を利用して重合体にアミノフェニルボロン酸又はN-モノ置換アミノフェニルボロン酸を導入させて得られたホウ素含有重合体がその目的に適合することを見出しこの知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、一般式

- 5 -

(式中の R₁は前記と同じ意味をもつ)

これらのアミノフェニルボロン酸とアクリル酸又はメタクリル酸のグリシジルエステルとの付加反応は、例えば酢酸としてメタノール、エタノールなどの低級アルコールを用い0～95℃の範囲の温度で行なえることができる。この場合室温までの温度でも反応は進行するが、溶媒の沸点までの温度に加热することによりさらに円滑に進行する。

また、本発明の前記一般式で表わされるホウ素含有重合体は、アクリル酸又はメタクリル酸のグリシジルエステルと他のビニル系单量体と共に重合させ、この得られた共重合体に前記のアミノフェニルボロン酸又はN-モノ置换アミノフェニルボロン酸を付加反応させても得ることができる。

本発明の重合体の共重合成分として用いられるビニル系单量体の例としては、酢酸ビニル、ブタジオールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ヒドロキシエチルメタクリレート、シアルクタクリレートなどがあげられる。

- 7 -

この重合体と結合したシス形のジオール化合物は、その溶離が容易であるという利点を有するので、シス形ジオール化合物と他の化合物との混合液中からシス形ジオール化合物を分離すること及び立体配位の違いを利用して、シス形ジオール化合物の混合液中より特定のシス形ジオール化合物を分離することなど数多くの用途に利用することができる。

次に、本発明を実施例に基づきさらに詳説に説明する。

実施例 1

グリシジルメタクリレート(三菱レーヨン㈱製、アクリルエステルG(商品名))10m molに對して、m-アミノフェニルボロン酸(シグマカル社製のm-アミノフェニルボロン酸へミサルフェートを中和し、精製して使用した)を所定量加え、メタノール1.4mlを添加して60℃で5時間反応させた。次に、ブタジオールジメタクリレート(三菱レーヨン㈱製、アクリエステルBD(商品名))2m molを加えたのも、トルエン

本発明の重合体は、ヒドロキシボロニル基を、0.1～5.0meq/%の範囲で、好みしくは0.5～3.0meq/%の範囲で含有する。このヒドロキシボロニル基の量が0.1meq/%未満では、シス形ジオール構造を有する化合物との複合体形成能力が不十分であり、それが5.0meq/%を越えると、ヒドロキシボロニル基含量の増加の割には、シス形ジオール構造を有する化合物との複合体形成能力が上昇せず、またその重合体製造時のヒドロキシボロニル基の收率が顕著に低下する傾向があるので好ましくない。

本発明の重合体としては、通常、重合度50～1,000の範囲のものが選ばれる。

本発明の重合体は、原料を適宜選択することにより、難水性、親水性のいずれも製造することができる。またその形状は、用途にあわせ、液状、固体のいずれも製造できる。

本発明の重合体の製造は市販の原料を使用して簡単に行なうことができる。この重合体はシス形のジオール化合物との複合体形成能力が優れ、また

- 8 -

シス形量の3.5倍量に相当する量を加え、重合開始剤として、0.2gアゾイソブチロニトリル0.1%を添加して55℃で1.5時間反応させた。この反応成分の組成を第1表に示した。なおこのようにして得られた重合体は架橋した不溶物であった。

次に、この重合体を粉碎し、ソフクスレー抽出器を用いエタノールで約30時間抽出し、真空乾燥し、得られた製品中のホウ素含有量をカルミン法(J. T. Hatcher et al; Anal. Chem., Vol. 22, No. 4, p. 67～69 (1950) 参照)で測定し、これからヒドロキシボロニル基の量を求めた。この結果を第1表に示した。

なお、上記の反応及びソフクスレー抽出は窒素気流中で行つた。

なお、表中のホウ素収率は次式によつて求めた値である。(以下実験例においても同様である。)

$$\text{ホウ素率}(\%) = \frac{\text{製品中のホウ素量}(\text{mg})}{\text{原料MABB中のホウ素量}(\text{mg})} \times 100$$

- 10 -

定組成の溶液 1.0 ml を加え密せんし、60°C 及び
室温の水槽中に約 3.0 日間浸没させた。次いで上
澄み液中のホウ素含有量をカルミン硫酸法で測定し、
重合体中のホウ素の溶出量を算出した。この結果
を第 2 表に示す。

第 2 表

抽出溶媒	抽出温度	60°C	室温
5 N 鹽酸	—	3%以下	—
2 N *	—	—	—
希 *	(pH 2.0)	3%以下	—
純水	(pH 5.6)	3%以下	—
0.1 M クエン酸緩衝液 (pH 3.0)	3.6%	—	—
0.1 M NH ₄ ⁺ /NH ₃ 1 (pH 8.0)	1.0%	—	—
試験液			

次に、上記のホウ素含有量 1.2 mol/l の重合
体をアルカリ性の過酸化水素水で処理した。まず、
重合体 0.5 g に対し、3 N 水酸化ナトリウム水溶
液 4 ml と、3.0%過酸化水素水 4 ml を加え、1
時間静置後 6 N 塩酸 4 ml で中和し、上澄み液と重
合体とを分離した。上澄み液中のホウ素含有量を

-12-

参考例

実施例 1 で製造したジヒドロキシボロニル基含有量 1.2 meq/g (ホウ素含有量 1.2 mol/l) の重合体を 2.0 メッシュ以下に粉砕し各種溶媒で抽出試験を行つた。

まず試験管中に、この重合体 0.5 g を入れ、所

カルミン硫酸法で分析し、添加した重合体中に含有されるホウ素含有量に対する上澄み液中のホウ素含有量を算出したところ、それは 9.7% であった。
上記の抽出試験において、エタノール、水及び希塩酸による抽出ではほとんど溶出しないホウ素が 0.1 M クエン酸緩衝液中ではかなり溶出すること及びアルカリ性過酸化水素処理でホウ素がほぼ完全に溶出することから、その重合体中のホウ素は、重合体と共有結合によって結合していることが推定される。また、実施例 1 において使用した原料及び組成と反応条件を考慮すると、ホウ素と重合体との結合は、m-アミノフェニルボロニル基中の B-C 結合がそのまま残存したものであると考えられる。

実施例 2

グリジルメタクリレート 6.0 mol/l ヒブランジオールメタクリレート 1.2 mol/l を 10.71 g のトルエン中に混合し、 α, α' -アツソイソブチロニトリル 0.6 g を加えて 5.5°C で 2.4 時間重合させた。

第 1 表

反応液組成	GMA/MABB (mM)	1/0.5	1/1	1/2	1/4
GMA(グリジルメタクリレート) (mM)	10	10	10	10	10
MABB(m-アツソイソブチロニトリル) (mM)	5	10	20	40	—
メタノール (ml)	14	14	14	14	—
BD(ヒブランジオールメタクリレート) (mM)	2	2	2	2	—
トルエン (ml)	197	221	270	368	—
α, α' -アツソイソブチロニトリル (ml)	0.1	0.1	0.1	0.1	—
重合物の容積 (ml)	562	631	771	1051	—
ジヒドロキシボロニル基 (meq/g)	12	16	17	21	—
ホウ素収率 (%)	728	464	305	173	—

-11-

次に、この重合体を 2.0 メッシュ程度に粉砕し、
エタノールで洗浄後真空乾燥した。この乾燥重合
体 1 g に対して、第 2 表に示す量の α, α' -アツソ
イソブチロニトリルのメタノール液を加え、時々かき
ませて、60°C で 4 日間付加反応を行つた。

反応終了後重合体をろ取し、ソックスレー抽出
器を用いメタノールで 3.0 時間抽出後真空乾燥し、
得られた製品中のホウ素含有量をカルミン硫酸法で
測定し、この値からジヒドロキシボロニル基の量
を求めた。結果を第 3 表に示した。この結果より、
重合体中のエボキシ基にアミンを付加させる場合
でも容易に、所要のジヒドロキシボロニル基の含
量のものが得られることがわかる。

-14-

-13-

-86-

第 3 表

実験番号	1	2	3	4	5	6
乾燥重合体 (g)	1	1	1	1	1	1
MABB 濃度 (M/L)	0.26	0.60	2.2	45.3	78.6	110
(MABB:GMA) 添加モル比	0.5/ 1/	0.5/ 1/	8.15/ 1/	5.15/ 1/	5.15/ 1/	5.15/ 1/
ジヒドロキシボロニル 基 (meq/g)	1.0	1.2	1.4	1.5	1.7	1.8
ホウ素收率 (%)	63.6	73.8	52.3	56.0	63.0	65.8

応用例

実施例1で製造した、GMA/MABBがモル比で1/0.5として得られた、1.2 meq/gのジヒドロキシボロニル基を有する重合体を使用して、糖の分離を行った。

まず、このジヒドロキシボロニル基含量1.2 meq/gの重合体を精製し、6.0～2.00メッシュの粒径とした。この重合体5gを5%アセトン水溶液中で約1.5時間調製させ、内径6mmのガラス製カラムに充てんした。この際のペッド容積を、6mm(内径)×4.000mm(長さ)で約1.3ml/

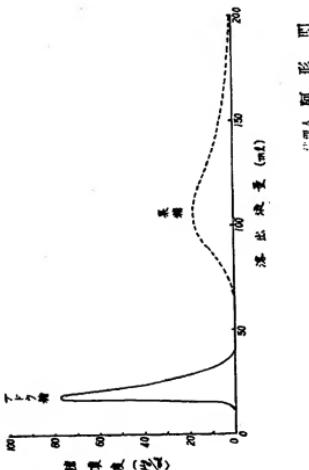
-15-

-16-

ノフェニルボロニルの代りにアニリンを使用(GMA/アニリンをモル比で1/0.5とした)した以外は実施例1と同様にして調製した重合体(アニリン残基含量1.4 mM/g)を用い、上記と同様にしてカラムに詰め、同様の条件でブドウ糖と果糖の混合液の吸着及び溶出を行つたが、ブドウ糖と果糖とが全く同一のビーカとなつて溶出され、糖の分離は全く行われなかつた。このことは、本発明の重合体においてジヒドロキシボロニル基がそのまま存在し、これがその重合体に果糖分離能力を付与する原因となつていることを裏付けている。

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明のジヒドロキシボロニル基を含む重合体によって糖混合液の分離を行つたときの分離曲線である。



特許出願人 日本コーンスター株式会社

代理人 阿形 明

-17-